

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/091080 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 9/08, 9/087, 9/09, 9/097 (74) 代理人: 関根 武, 外(SEKINE, Takeshi et al.); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場 1-2 0-1 0-2 0 3 進歩国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004453
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 14 日 (14.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-085076 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中谷 浩 (NAKATANI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 大和 俊彦 (YAMATO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 木所 広人 (KIDOKORO, Hiroto) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COLOR TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(54) 発明の名称: 静電荷像現像用カラートナー

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a color toner for developing electrostatic charge images that excels in image reproduction and environmental durability, realizing image density being stable in high-temperature high-humidity conditions. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a color toner for developing electrostatic charge images, comprising colored resin particles comprising at least a binder resin, a colorant, a charge control agent and a release agent, wherein a water extract resulting from extraction of the colorant according to a hot water extraction method has a pH value of 6.0 to 8.0, and wherein the colored resin particles exhibit a volume average particle diameter (Dv) of 4 to 10 μ m, an average circularity of 0.93 to 0.995, a content of methanol extractable component of 7 wt.% or less and a content of residual volatile component of 500 ppm or less.

(57) 要約: 【課題】 画像再現性、環境耐久性に優れ、高温高湿下で安定した画像濃度を有する静電荷像現像用カラートナーを提供すること。 【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用カラートナーであって、該着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液の pH が 6.0 ~ 8.0 であり、該着色樹脂粒子の体積平均粒径 (Dv) が 4 ~ 10 μ m であり、平均円形度が 0.93 ~ 0.995 であり、メタノール抽出成分含有量が 7 重量% 以下であり、残留揮発成分含有量が 500 ppm 以下である、静電荷像現像用カラートナー。



WO 2005/091080 A1

明 細 書

静電荷像現像用カラートナー

技術分野

- [0001] 本発明は、静電荷像現像用カラートナーに関し、更に詳細には、画像再現性、環境耐久性に優れ、高温高湿下で安定した画像濃度を有する静電荷像現像用カラートナーに関する。

背景技術

- [0002] 電子写真法は、一般に、光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーで現像して可視像とし、紙及びOHPシート等の転写材に可視像となったトナーを転写した後、転写されたトナーを熱や圧力などにより転写材上に定着して印刷物を得る方法をいう。
- [0003] 従来より、トナーの基本性能として、画像再現性（細線や細かいドットを正確に印刷物で再現すること）、低温定着性及び耐オフセット性（定着用の熱圧ローラにトナーが付着し、これにより印刷用紙を汚さないこと）等に優れていることが要求されている。近年、環境問題に配慮して、トナー中に残留する揮発性有機化合物（VOC）の低減が求められている。また、高温高湿の地域での使用が増えるようになってきており、そのような環境下での保存性や耐久性に優れ、安定した画像濃度を有する静電荷像現像用トナーが要求されるようになってきている。
- [0004] 従来、トナーは、着色剤、離型剤及び帯電制御剤等を含有する熱可塑性樹脂を溶解混合して均一に分散した後、微粉碎装置により微粉碎し、得られた微粉碎物を分級機によって分級して製造される粉碎トナーが主として用いられてきた。
- しかし、上述の粉碎法によって製造されたトナーは、樹脂中に分散した離型剤や帯電制御剤等がトナー表面に露出しているため、高温の加圧ロール表面に溶融したトナーが付着（ホットオフセット）しやすくなる問題や、トナーの保存性や環境安定性が低下するという問題がある。また、粉碎法により得られたトナーは、その形状が不定形であり、帯電量が不均一となり、画像再現性が低下するという問題がある。
- [0005] 特に、カラートナーの場合、着色剤として有機顔料を使用しており、この有機顔料

が帯電しやすいために、より環境の影響を受けやすく、トナーの帯電量が変化しやすい。また、フルカラーによる画像形成方法においては、4色のトナーを重ね合わせて画像を形成するために、用いられるトナーのうち1種類でも帯電量が不安定であると、正確な画像が再現されない。従って、環境に影響されないトナー、特に高温高湿下で帯電性の安定したトナーが望まれていた。

[0006] この目的を達成するため、懸濁重合法をはじめとして、各種重合法によるトナー製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法では、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、帯電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、重合反応を行わせ所望の粒径を有するトナー粒子を得ている。重合法では、粒度分布が比較的狭い粒子を得ることができ、粒子内部に離型剤、着色剤や帯電制御剤を内包できるため、高温高湿下でも安定な帯電量を有するトナーが得られる。

[0007] このような重合法トナーの例として、特許文献1には、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、個数平均粒径が $2\sim 6\mu\text{m}$ 、平均円形度が $0.97\sim 0.995$ 、残留モノマー量が 500ppm 以下であり、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナー粒子の断面観察でワックス成分が結着樹脂中に島状に分散されている静電荷像現像用トナーが開示されている。該特許文献に開示されたトナーは、ドット再現性(画像再現性)に優れ、高品質な画像を長期に亘って形成できることが開示されている。しかしながら、このトナーはホットオフセットを起こしやすく、環境安定性が低いという問題があった。

[0008] また、特許文献2には、帯電制御樹脂100重量部、着色剤10～200重量部及び無機微粒子1～60重量部を混合して得られた帯電制御樹脂組成物を、重合性単量体に溶解又は分散させた重合性単量体組成物を、水性分散媒体中で重合するトナーの製造方法が開示されている。該特許文献に開示された方法によって得られたトナーは、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透光性等の分光特性が優れ、印字濃度が高く、カブリの発生が少ない。しかしながら、高温高湿下での画像濃度の安定性を更に改善することが望まれていた。

[0009] 特許文献1:特開平11-344829号公報

特許文献2:特開2003-131428号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従って、本発明の目的は、画像再現性、環境安定性に優れ、高温高湿下で安定した画像濃度を有する静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用カラートナーにおいて、特定の着色剤を用い、着色樹脂粒子の体積平均粒径及び平均円形度を特定の範囲とし、メタノール抽出成分含有量及び残留揮発成分含有量を特定の範囲としたトナーによって上記目的を達成し得るという知見を得た。
- [0012] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用カラートナーであって、該着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHが6.0～8.0であり、該着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が4～10 μ mであり、平均円形度が0.93～0.995であり、メタノール抽出成分含有量が7重量%以下であり、残留揮発成分含有量が500ppm以下である、静電荷像現像用カラートナーを提供するものである。

発明の効果

- [0013] 本発明により、画像再現性、環境安定性に優れ、高温高湿下で安定した画像濃度を有する静電荷像現像用カラートナーが提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明の静電荷像現像用カラートナーについて説明する。

本発明の静電荷像現像用カラートナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する。

結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙

げることができる。

- [0015] 本発明で用いられる着色剤としては後述するが、その中でも、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHが6.0～8.0のものをを用いる。熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHは、好ましくは6.5～8.0である。着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHが上記範囲外であると、得られるトナーは画像濃度が低下し、環境安定性が低下し、かぶりが発生する。

なお、着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHは以下のようにして測定することができる。

精秤した着色剤5gにエタノール10mlと水10mlとを加えてなじませ、更に導電率が $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHが7.0のイオン交換水180mlを加えてよく攪拌した後、5分間煮沸して、着色剤の水溶解成分を抽出し、抽出液を得る。得られた抽出液を室温に戻した後、別途煮沸して室温まで戻したイオン交換水を加えて全量を200mlとする。この液をよく攪拌した後、濾紙で濾過し、その濾液のpHを測定する。

- [0016] 本発明はイエロー、マゼンタ及びシアンの三色のトナー（これらを総称してカラートナーという。）に関し、それぞれの色のトナーに対応して、着色剤としては、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられ、これらの着色剤から1種又は2種以上を用いてもよい。

- [0017] 上記のイエロー着色剤の中でも、本発明においてはC. I. ピグメントイエロー74が好ましく用いられる。また、C. I. ピグメントイエロー74の中でも、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率が $10\sim 130\mu\text{S}/\text{cm}$ のものが好ましく、 $10\sim 120\mu\text{S}/\text{cm}$ のものが更に好ましい。熱水抽出法により抽出した水抽出液の伝導度が上記範囲のC. I. ピグメントイエロー74を用いるとトナーの印字濃度を高くでき、着色樹脂粒子の凝集物の発生を抑制することができる。

- [0018] マゼンタ着色剤としては、例えば、アゾ系着色剤、縮合多環系着色剤等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド31、48、57、58、60、63、64、68、

81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、150、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられ、これらの着色剤から1種又は2種以上を用いてもよい。

上記のマゼンタ着色剤の中でも、本発明においてはC. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との混合物が好ましく用いられ、その固溶体が更に好ましく用いられる。C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との割合は、通常、30:70〜80:20であり、好ましくは40:60〜70:30であり、更に好ましくは50:50〜60:40である。また、C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150の混合物の中でも、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率が10〜100 μ S/cmのものが好ましく、10〜90 μ S/cmのものが更に好ましい。熱水抽出法により抽出した水抽出液の伝導度が上記範囲のC. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との混合物を用いるとトナーの印字濃度を高くでき、着色樹脂粒子の凝集物の発生を抑制することができる。

[0019] シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられ、これらの着色剤から1種又は2種以上を用いてもよい。

上記のシアン着色剤の中でも、本発明においてはC. I. ピグメントブルー15:3又はC. I. ピグメントブルー15:4が好ましく用いられる。また、C. I. ピグメントブルー15:3、又はC. I. ピグメントブルー15:4の中でも、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率が10〜40 μ S/cmのものが好ましく、10〜35 μ S/cmのものが更に好ましい。熱水抽出法により抽出した水抽出液の伝導度が上記範囲のC. I. ピグメントブルー15:3又はC. I. ピグメントブルー15:4を用いるとトナーの印字濃度を高くでき、着色樹脂粒子の凝集物の発生を抑制することができる。

着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは1〜10重量部である。

[0020] なお、着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率は、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHを測定するために調製した水抽出液から得た濾液を用いて測定する。

本発明で用いる着色剤は、市販品の中から熱水抽出法により抽出した水抽出液のpH、又は導電率が上記範囲のものを選び出すか、公知の着色剤の製造方法に準じて製造したものを洗浄方法などの後処理を十分に行うことによって得ることができる。

[0021] 帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができるが、帯電制御樹脂を含有させることが好ましい。その理由は、帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるからである。帯電制御樹脂は、正帯電制御樹脂としてUS4840863(A)、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じて製造される4級アンモニウム(塩)基含有共重合体、負帯電制御樹脂としてUS4950575(A)、特開平3-15858号公報などの記載に準じて製造されるスルホン酸(塩)基含有共重合体等を用いることができる。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム(塩)基またはスルホン酸(塩)基等の官能基を有する単量体単位の割合は、帯電制御樹脂の重量に対し、好ましくは1〜12重量%であり、更に好ましくは2〜10重量%である。含有量がこの範囲にあると、静電荷像現像用カラートナーの帯電量を制御し易く、かぶりの発生を少なくすることができる。

[0022] 帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000〜50,000のものが好ましく、4,000〜40,000のものが更に好ましく、6,000〜35,000のものが最も好ましい。帯電制御樹脂の重量平均分子量が上記範囲にあると、トナーのオフセットの発生や、定着性の低下を抑制することができる。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40〜80℃であり、更に好ましくは45〜75℃であり、最も好ましくは45〜70℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、トナーの保存性と定着性とをバランス良く向上させることができる。

上述した帯電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.1〜10重量部であり、好ましくは0.1〜6重量部である。

[0023] 離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類;キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロ

ウ、ホホバなどの植物系天然ワックス;パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス;フィッシュアトロプシュワックスなどの合成ワックス;ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ペンタエリスリトールテトラミリステートなどの多官能エステル化合物;などが挙げられる。

上記離型剤の中でも、多官能エステル化合物が好ましい。多官能エステル化合物の中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30〜150℃、更に好ましくは40〜100℃、最も好ましくは50〜80℃の範囲にある多官能エステル化合物が、定着時の定着-剥離性バランスに優れたトナーが得られるので好ましい。該多官能エステル化合物は、分子量が1,000以上であり、25℃でスチレン100重量部に対し5重量部以上溶解し、1mgKOH/g以下の酸価、0.1〜4mgKOH/g以下の水酸基価を有するものが、最低定着温度低下及びホットオフセット抑制効果が高いので好ましい。このような多官能エステル化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート、ペンタエリスリトールテトラミリステート等が特に好ましい。なお、上記酸価及び水酸基価は、それぞれ、日本油化学協会(JOCS)制定の基準油脂分析法である、JOCS. 2. 3. 1-96及びJOCS. 2. 3. 6. 2-96に準拠し測定される値を意味する。また、吸熱ピーク温度とは、ASTM D3418-82によって測定される値を意味する。

[0024] 離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常、1〜20重量部であり、好ましくは3〜15重量部である。

また、結着樹脂100重量部に対する離型剤の添加重量部をbとし、離型剤の水酸基価(mgKOH/g)をaとしたとき、aとbとの積($a \times b$)は0.5〜40であることが好ましく、2〜30であることが更に好ましい。aとbとの積を上記範囲とすることにより、トナーのかぶりの発生を抑制することができる。

[0025] 着色樹脂粒子は、粒子の内部(コア層)と外部(シェル層)に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型(または、「カプセル型」ともいう。)の粒子とすることが好ましい。コアシェル型着色樹脂粒子では、内部(コア層)の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で被覆することにより、定着温度の低温化と保

存時の凝集防止とのバランスを取ることができるからである。

このコアシェル型着色樹脂粒子のコア層は前記結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤が含有され、シェル層は結着樹脂のみで構成される。

[0026] コアシェル型着色樹脂粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20〜99.9/0.1で使用される。

シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

[0027] コアシェル型着色樹脂粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001〜0.1 μm 、好ましくは0.003〜0.08 μm 、より好ましくは0.005〜0.05 μm である。シェル層の平均厚みがこの範囲にあると、トナーの定着性及び保存性が向上するので好ましい。なお、コアシェル型着色樹脂粒子は、コア層の全表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア層の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

コア層の粒径およびシェル層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル層の厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア層の粒径およびシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

[0028] 本発明の静電荷像現像用カラートナーを構成する着色樹脂粒子は、体積平均粒径(D_v)が4〜10 μm であり、好ましくは5〜10 μm である。 D_v がこの範囲未満であると静電荷像現像用カラートナーの流動性が小さくなり、印字濃度が低下する。この範囲を超えると、画像再現性が低下する。

[0029] 本発明の静電荷像現像用カラートナーを構成する着色樹脂粒子は、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)が、好ましくは1.0〜1.3であり、更に好ましくは1.0〜1.2である。 D_v/D_p がこの範囲にあると、トナーのかぶりの発生を抑制することができる。

[0030] 本発明の静電荷像現像用カラートナーを構成する着色樹脂粒子は、フロー式粒子像分析装置で測定される、その平均円形度が0.93〜0.995であり、更に好ましくは0.95〜0.995である。平均円形度が0.93未満であると、トナーの画像再現性、画像再現性、転写性が低下する。

転相乳化法、溶解懸濁法、重合法（懸濁重合法や乳化重合法）等を用いて静電荷像現像用カートナーを製造することにより、この平均円形度を比較的容易に上記範囲とすることができる。

[0031] 本発明において、円形度は、粒子像と同じ投影面積を有する円の周囲長と、粒子の投影像の周囲長との比として定義される。また、本発明における円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、着色樹脂粒子の凹凸の度合いを示す指標である。この円形度は、着色樹脂粒子が完全な球形の場合に1を示し、着色樹脂粒子の表面形状が凹凸になるほど小さな値となる。平均円形度(Ca)は、次式により求められた値である。

[0032] [数1]

$$\text{平均円形度} = \left(\sum_{i=1}^n (C_i \times f_i) \right) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

[0033] 上記式において、nは円形度Ciを求めた粒子の個数である。

上記式においてCiは0.6〜400 μmの円相当径の粒子群の各粒子について測定された円周長を元に次式により算出された各粒子の円形度である。

円形度(Ci) = 粒子の投影面積に等しい円の周囲長 / 粒子投影像の周囲長

上記式において、fiは円形度Ciの粒子の頻度である。

着色樹脂粒子の個数平均粒径、体積平均粒径、円形度及び平均円形度は、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」又は「FPIA-2000」等を用いて測定することができる。

[0034] 本発明の静電荷像現像用カートナーは、そのメタノール抽出成分含有量が7重量%以下であり、5重量%以下であることが好ましい。メタノール抽出成分含有量が7重量%を超えると、得られるトナーの印字濃度が低下し、環境安定性が低下し、かぶりが発生する。なお、メタノール抽出成分含有量は後述の方法によって測定することができる。

[0035] 本発明の静電荷像現像用カラートナーは、その残留揮発成分含有量が500ppm以下であり、好ましくは300ppm以下である。残留揮発成分含有量が上記範囲であると、得られるトナーの印字濃度及び環境安定性が向上し、かぶりの発生を抑制できる。

上記残留揮発成分としては、例えば、樹脂未反応残存物、モノマー成分、残留反応溶剤、着色剤中の不純物、帯電制御樹脂中の不純物、外添剤中の不純物、並びに重合開始剤、及び連鎖移動剤等の反応生成物、分解生成物、酸化物等が挙げられる。

[0036] 従来、トナー中の揮発成分について残留モノマーの量が規定されているが、残留モノマー以外にも難揮発成分や高温にて分解して揮発するもの等が含有される場合がある。難揮発成分等が残留していると定着性のほか、印字特性に悪影響を与える。一般にはモノマー成分の揮発温度は130℃以下であるが、トナーの定着時のロール温度は、通常、180～200℃である。そのため、モノマー成分の他に、これより高い温度で揮発する重合開始剤残渣や分子量調整剤残渣等のトナー中の残留量が少ないことが必要となる。

[0037] 本発明における残留揮発成分の定量は、例えば、静電荷像現像用カラートナーを200℃の温度で30分間加熱した時に発生する揮発成分の定量を、ページ&トラップ(P&T)／ガスクロマトグラフィーにより定量する。一般には、ヘッドスペース／ガスクロマトグラフィーにより揮発分量を測定することができるが、P&T法の方が、定量の精度が高いという点で好ましい。しかし、この方法に限定されるものではなく、揮発成分を定量することのできる方法であれば、他の方法であってもよい。また、揮発成分の定性分析は、質量分析／ガスクロマトグラフィー(MS／GC)等により実施することができる。

[0038] 本発明の静電荷像現像用カラートナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が30～95重量%であることが好ましく、40～90重量%であることが更に好ましい。テトラヒドロフラン不溶分量がこの範囲にあると、トナーのホットオフセットの発生を抑制でき、定着性を向上できるので好ましい。

なお、テトラヒドロフラン不溶分量は後述の方法によって測定することができる。

- [0039] 本発明の静電荷像現像用カラートナーでは、着色樹脂粒子をそのまま電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、静電荷像現像用カラートナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調整するために、着色樹脂粒子表面に、該着色樹脂粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。
- [0040] 外添剤は、通常、トナーの流動性や帯電性を向上させる目的などで使用され、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。外添剤として添加するこれらの粒子は、着色樹脂粒子よりも平均粒径が小さい。例えば、無機粒子としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫などが挙げられ、有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、シリカ粒子や酸化チタン粒子が好適であり、表面が疎水化処理された粒子がより好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤の量は、特に限定されないが、着色樹脂粒子100重量部に対して、通常、0.1〜6重量部である。
- [0041] 本発明の静電荷像現像用カラートナーを構成する着色樹脂粒子は、前述した範囲の特性を有するものを与えることができる方法であれば、その製造方法に特に制限はないが、重合法、特に懸濁重合法を用いて製造することが好ましい。
- 次に重合法により静電荷像現像用カラートナーを構成する着色樹脂粒子を製造する方法について説明する。
- 本発明の静電荷像現像用カラートナーを構成する着色樹脂粒子は、例えば、結着樹脂の原料である重合性単量体（モノビニル単量体や架橋性単量体等からなる）に、上述した着色剤、帯電制御剤及びその他の添加剤を溶解あるいは分散させ、分散安定化剤を含有する水性分散媒中で重合開始剤を添加して重合反応を行い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより製造することができる。重合反応の際に、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHが6.0〜8.0の着色剤を用いると、重合時の凝集物の発生が少なくなるので好ましい。

[0042] 重合性単量体としては、モノビニル単量体が使用され、さらに必要に応じて、架橋性単量体、マクロモノマー等を併用して用いることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸エステル単量体との併用などが好適に用いられる。

[0043] モノビニル単量体と共に、架橋性単量体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。架橋性単量体の量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1〜2重量部である。

[0044] また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000〜30,000のオリゴマーまたはポリマーである。

マクロモノマーは、使用するモノビニル単量体を単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、それを重合することにより、より高いガラス転移温度を有する重合体 that 得られるものが好ましい。

マクロモノマーの量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.03〜5重量部、さらに好ましくは0.05〜1重量部である。

- [0045] 重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。
- [0046] 重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の量は、モノビニル単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜20重量部であり、更に好ましくは0.3〜15重量部であり、最も好ましくは0.5〜10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、液滴形成後の水性分散媒中に添加してもよい。
- [0047] また、重合に際しては、水性分散媒中に分散安定化剤を含有させる。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の無機水酸化物等の無機化合物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤；が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0048] 上記分散安定化剤の中でも、懸濁重合法においては、無機化合物、特に難水溶性の無機水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、着色樹脂粒子の粒径分布を狭くすることができ、洗浄後の着色樹脂粒子中の分散安定化剤残存量が少なく、かつ得られる画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

上記分散安定化剤の量は、モノビニル単量体100重量部に対して、好ましくは0.1

〜20重量部である。分散安定化剤の量がこの範囲にあると、十分な重合安定性を得られ、重合凝集物の生成が抑制されるので好ましい。

[0049] また、重合に際しては、分子量調整剤を使用することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記の中でも、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオールが好ましい。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の量は、モノビニル単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜10重量部であり、更に好ましくは0.1〜5重量部である。

[0050] 上述した、好ましいコアシェル型着色樹脂粒子を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができる。例えば、スプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた着色樹脂粒子をコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型着色樹脂粒子が得られる。この製造方法の中でも、in situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

[0051] in situ重合法によるコアシェル型着色樹脂粒子の製造方法を以下に説明する。

コア層の粒子が分散している水系分散媒体中に、シェル層を形成するための重合性単量体(シェル用重合性単量体)と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型着色樹脂粒子を得ることができる。

シェル層を形成する具体的な方法としては、コア層の粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア層の粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して重合する方法などを挙げることができる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

[0052] シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

- [0053] シェル用重合性単量体を添加する際に、シェル用重合性単量体を重合する開始剤として、水溶性重合開始剤を添加することがコアシェル型着色樹脂粒子を得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が行ったコア層の外表面近傍に水溶性重合開始剤が移動し、コア層表面に重合体(シェル)を形成しやすくなると考えられる。
- [0054] 水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩; 2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス-N-(2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1〜30重量部、好ましくは1〜20重量部である。
- [0055] 重合の際の温度は、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60〜95℃である。また、反応時間は好ましくは1〜20時間であり、更に好ましくは2〜10時間である。重合終了後に、残留揮発成分の除去を行った後、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。
- [0056] 重合によって得られる着色樹脂粒子の水分散液は、分散安定化剤として無機水酸化物等の無機化合物を使用した場合は、酸又はアルカリを添加して、分散安定化剤を水に溶解して、除去することが好ましい。分散安定化剤として、難水溶性無機水酸化物のコロイドを使用した場合には、酸を添加して、水分散液のpHを6.5以下に調整することが好ましい。添加する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸などの有機酸を用いることができ、除去効率が大きいことや製造設備への負担が小さいことから、特に硫酸が好適である。
- 上記の着色樹脂粒子の水分散液から着色樹脂粒子を濾過脱水する方法は特に制限されない。例えば、遠心濾過法、真空濾過法、加圧濾過法などを挙げることができる。これらのうち遠心濾過法が好適である。
- [0057] 本発明の静電荷像現像用カラートナーは、着色樹脂粒子及び外添剤、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得ることが好ましい。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

[0059] (1) 体積平均粒径及び粒径分布

トナーの体積平均粒径(D_v)及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。マルチサイザーによる体積平均粒径及び粒径分布の測定は、アパーチャー径: $100\ \mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度: 10%、測定粒子個数: 100, 000個の条件により実施した。

(2) 平均円形度

20mgの静電荷像現像用カラートナーに、分散媒として0.1%ドデシルスルホン酸ナトリウム(アニオン系界面活性剤)水溶液を $100\ \mu\text{l}$ 加えてなじませた後、イオン交換水10mlを加えて攪拌し、超音波分散機で60W、30分間分散処理を行った。測定時のトナー濃度を3, 000～10, 000個/ μl となるように調整し、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の円相当径のトナー粒子1, 000～10, 000個についてシスメックス社製フロー式粒子像分析装置「FPIA-2100」を用いて測定した。測定値から平均円形度を求めた。

[0060] (3) 着色剤の熱水抽出液のpH及び導電率

精秤した着色剤5gを300mlのビーカーに入れ、エタノール10mlと水10mlとを加えなじませ、更に、導電率が $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHが7.0のイオン交換水180mlを加えてよく攪拌した後、5分間煮沸して、着色剤の水溶解成分を抽出し、抽出液を得た。得られた抽出液を室温(約 25°C)に冷却した後、200mlのメスフラスコに、別途煮沸して室温(約 25°C)まで冷却したイオン交換水を加えて全量を200mlとした。この液をよく攪拌した後、濾紙(東洋濾紙No. 5C)で濾過し、その濾液のpHを、pHメーター「D-14」(堀場製作所(株)製)を用いて測定し、その導電率を、導電率計「ES-12」(堀場製作所製)を用いて測定した。

[0061] (4) メタノール抽出成分含有量

静電荷像現像用カラートナー0.8～1.0gを秤量し、予め秤量しておいた円筒ろ紙

(東洋ろ紙製:No. 86R)に入れてソックスレー抽出器にセットし、溶媒としてメタノール100mlを用いて6時間抽出を行った。抽出後のカラートナーの入った円筒ろ紙を50℃の温度で1時間真空乾燥して、得られた乾燥後の円筒ろ紙を秤量する。この秤量した重量を、予め秤量した、円筒ろ紙自体の重量とカラートナーの重量の和から差し引き、予め秤量したカラートナーの重量に対する割合(%)をメタノール抽出成分含有量(%)とした。

[0062] (5) テトラヒドロフラン不溶分量

静電荷像現像用カラートナー約1gを秤量し、円筒ろ紙(東洋ろ紙製:No. 86R、サイズ29×100mm)の入ったソックスレー抽出器に入れ、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)約100mlを用いて5時間還流を行った。還流は、5～15分に1回溶媒が落下するペースで行った。還流終了後に、円筒ろ紙をドラフト中で一晩風乾燥し、それを50℃の温度で1時間乾燥した後、秤量し、以下の計算式からTHF不溶分量を算出した。

$$\text{THF不溶分量(重量\%)} = (S/T) \times 100$$

上記式において、Tは静電荷像現像用カラートナーの量(g)であり、Sは還流後にろ紙に残留した不溶解成分量(g)である。

[0063] (6) 残留揮発成分含有量

以下に示すようなパージ&トラップ/ガスクロマトグラフィー(P&T/GC)法により、残留揮発成分含有量を求めた。

パージ容器に静電荷像現像用カラートナー0.1gを入れ、キャリアガスとしてヘリウムガスを50ml/分で流しながら、パージ容器を室温から10℃/分の速度で加熱を開始し、200℃の温度で30分間保持して、発生した揮発成分を-130℃でトラップ管に捕集した。捕集した残留揮発成分の定量を行い、残留揮発成分含有量を求めた。

測定装置はアジレント社ガスクロマトグラフ6890(FID法)、島津C-R7Aクロマトパック、パージ&トラップサンプラーはアジレント社TDS、カラムはJ&W社DB-5(L=30m、I.D=0.32mm Film=0.25μm)を用い以下の条件で測定した。

カラム温度:50℃(保持2分)～270℃(10℃/分昇温)

試料送入温度:280℃

検出温度:280℃

キャリアガス:ヘリウムガス、流量:1ml/分

[0064] (7) 重合安定性

重合反応終了後の着色樹脂粒子が分散した水分散液を、メッシュ(20メッシュ)に通し、メッシュ上に残留した凝集物を乾燥させ重量を測定した。得られた重量を凝集物重量とした。重合安定性は、下記式から算出される凝集物量を指標にして求めた(下記の重合後の全固形分量は、分散安定化剤の重量を除く)。凝集物量が少ない方が重合安定性が良好であることを示す。

$$\text{凝集物量}(\%) = \text{凝集物重量}(\text{g}) / \text{重合後の全固形分量}(\text{g}) \times 100$$

[0065] (8) 最低定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(18枚機)の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を5℃ずつ変化させて、それぞれの温度での現像剤(トナー)の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙におけるベタ印字領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、下記式から算出することができる。

$$\text{定着率}(\%) = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

なお、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製 スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、一定圧で付着させ、次いで、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作のことを意味する。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。定着試験において、定着率が80%以上になる定着ロールの最低温度をトナーの最低定着温度とした。この最低定着温度が低い方が、より高速での印刷に用いることができるのでトナーとして優れている。

[0066] (9) 印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(18枚機)にコピー用紙をセットし、現

像装置に静電荷像現像用カートナーを入れ、温度23℃及び湿度50%の(N/N)環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で印字を行い、10枚印字にベタ印字を行い、マクベス式反射型画像濃度測定機を用いて、印字濃度を測定した。同様に、静電荷像現像用カートナーを温度50℃、湿度80%の環境下で2週間放置した後、(N/N)環境で静電荷像現像用カートナーを現像装置に入れて印字濃度を測定した。

[0067] (10)環境安定性

(9)で用いたプリンターを用いて、温度23℃、湿度50%の(N/N)環境、温度35℃、湿度80%の(H/H)環境の各環境下で一昼夜放置後、5%濃度で連続印字を行い、500枚毎に、ベタ印字及び白ベタ印字を行った。

印字濃度は、(9)と同様にしてベタ印字したものについて測定した。

また、白ベタ印字後に、感光体上にある静電荷像現像用カートナーを粘着テープ(住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18)に付着させ、それを新しい印字用紙に貼り付けた。次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の色調(B)を、分光色差計(日本電色社製、機種名「SE2000」)で測定した。同様にして、粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の色調(A)を測定し、それぞれの色調を $L^*a^*b^*$ 空間の座標として表し、その2つの色調から色差 ΔE^* を算出して、かぶり値を測定した。このかぶり値が小さい方が、かぶりが少ないことを示す。

環境安定性の評価は、上記ベタ印字を行った際の印字濃度が1.3以上で、かつ白ベタ印字を行った際のかぶり値が1%以下である画質を維持できる連続印字枚数を10,000枚まで調べた。なお、表中に10,000枚以上とあるのは、10,000枚で、上記基準を満たしたことを示す。

[0068] 実施例1

スチレン83部、n-ブチルアクリレート17部、C. I. ピグメントイエロー74(山陽色素社製、商品名「Fast Yellow 7415」)6部、ジビニルベンゼン0.8部、ポリメタクリル酸エステルマクロマー(東亜合成化学社製、商品名「AA6」)0.25部を混合した後、メディア型分散器(浅田鉄工社製、商品名「ピコミル」)にて分散処理を行い、着色剤分散液を得た。得られた着色剤分散液に正帯電制御樹脂(スチレン・n-ブチルアクリレー

ト・N,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムp-トルエンスルホン酸共重合体、重量平均分子量:18,000、ガラス転移温度:60℃、官能基量:2%、藤倉化成(株)製)2部、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール0.8部、及びジペンタエリスリールヘキサミリスレート(水酸基価:1.5mgKOH/g)10部を室温下にてビーズミルにより分散させ、コア用重合性単量体組成物を得た。

[0069] 上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.8部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム5.5部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

一方、メチルメタクリレート1部及び水65部を混合して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

[0070] 上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上述のようにして得られたコア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業社製、商品名「V601」)3部を添加した後、エバラムイルダー(荏原製作所社製、型番「MDN303V型」)を用いて、15000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性単量体組成物の液滴を形成させた。

[0071] コア用重合性単量体組成物の液滴が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃まで昇温し、重合反応を行い、重合転化率がほぼ100%に達した後、上記シェル用重合性単量体の水分散液、及びイオン交換水20部に溶解した、水溶性開始剤として、2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)0.3部を反応器に添加した。重合反応を4時間継続させた後、反応を停止し、コアシェル型の着色樹脂粒子の水分散液を得た。

次いで、温度を85℃に維持したままで、反応器下部の配管から窒素ガスを吹き込み、反応器内上部にある気相部を窒素ガスで置換した。次いで、攪拌翼で攪拌しながら $0.08\text{m}^3/\text{hr}\cdot\text{Kg}$ で窒素ガスを吹き込んでストリップング処理を10時間行い、残

留揮発成分の除去を行った。その後、コアシェル型着色樹脂粒子の水分散液を室温で冷却した。

[0072] 得られた着色樹脂粒子の水分散液を、室温で攪拌しながら、硫酸により系のpHを5.5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて40℃で二昼夜乾燥を行い、乾燥した着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子は、体積平均粒径(Dv)が9.1 μm 、粒径分布(Dv/Dp)が1.23、平均円形度が0.973であった。

[0073] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化度が65%であり、体積平均粒径が12nmのシリカ1部、及び体積平均粒径が40nmのシリカ1部を添加し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1,400rpmで混合し、静電荷像現像用カラートナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表1に示す。

[0074] 実施例2

C. I. ピグメントイエロー74に代え、C. I. ピグメントレッド150とC. I. ピグメントレッド31の固溶体顔料(富士色素社製)6部を用いた以外は、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用カラートナーを得た。得られた静電荷像現像用カラートナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0075] 実施例3

C. I. ピグメントイエロー74に代え、C. I. ピグメントブルー15:3(大日本インキ社製、商品名「BX121」)を熱水中に分散して20分間煮沸して再洗浄を行ったシアン着色剤6部を用いた以外は、実施例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用カラートナーを得た。得られた静電荷像現像用カラートナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

[0076] 比較例1

スチレン83部、n-ブチルアクリレート15部、N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムP-トルエンスルホン酸2部を混合してなる正帯電制

御樹脂(重量平均分子量:12000、ガラス転移温度:67°C)100部に、トルエン24部、メチルエチルケトン6部を分散させ、冷却しながらロールにて混合した。正帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、C. I. ピグメントイエロー74(大日精化社製、商品名「セイカファーストイエロー2017E」)100部及び一次粒径が40nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(日本アエロジル社製、商品名「RX-50」)40部を徐々に添加して、40分間混合を行い、正帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期1mmであり、その後、徐々に間隔を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=4/1混合溶剤)を、正帯電制御樹脂組成物の混合状態を見ながら何度かに分けて追加した。混合終了後、使用した有機溶剤を減圧下で除去した。

- [0077] 上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.8部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.9部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。

スチレン90部及びn-ブチルアクリレート10部からなるモノビニル単量体と、上述のようにして得られた正帯電制御樹脂組成物14.4部、t-ドデシルメルカプタン3部及びペンタエリスリトールテトラステアレート10部とを攪拌、混合して、均一分散し、コア用重合性単量体組成物を得た。

一方、メチルメタクリレート2部及び水100部を混合して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。

- [0078] 上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上述のようにして得られたコア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、商品名「パーブチルO」)6部を添加後、エバラマイルダー(荏原製作所社製、型番「MDN303V型」)を用いて、15000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、更に小さいコア用重合性単量体混合物の液滴を形成させた。

- [0079] コア用重合性単量体組成物の液滴が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、昇温を開始して、重合転化率がほぼ100%に

達したときに、上記シェル用重合性単量体の水分散液、及びイオン交換水65部に溶解した、水溶性開始剤として、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)0.2部を反応器に添加した。重合反応を8時間継続させた後、反応を停止し、pH9.5のコアシェル型の着色樹脂粒子の水分散液を得た。

[0080] 得られた着色樹脂粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で二昼夜乾燥を行い、着色樹脂粒子を得た。得られた着色樹脂粒子は、体積平均粒径(D_v)が9.1 μm、粒径分布(D_v/D_p)が1.23、平均円形度が0.973であった。

[0081] 上述のようにして得られた着色樹脂粒子100部に、疎水化度が65%であり、体積平均粒径が12nmのシリカ1部、及び体積平均粒径が40nmのシリカ2部を添加し、ヘンシェルミキサーで10分間、回転数1,400rpmで混合し、静電荷像現像用カラートナーを調製した。得られた静電荷像現像用カラートナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

[0082] 比較例2 C. I. ピグメントイエロー74に代え、C. I. ピグメントレッド57:1(山陽色素社製、商品名「カーミン6B」)を用いた以外は、比較例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用カラートナーを得た。得られた静電荷像現像用カラートナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

[0083] 比較例3 C. I. ピグメントイエロー74に代え、C. I. ピグメントブルー15:3(山陽色素社製、商品名「B-120」)を用いた以外は、比較例1と同様に操作を行い、静電荷像現像用カラートナーを得た。得られた静電荷像現像用カラートナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

[0084] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
<着色樹脂粒子特性>			
体積平均粒径 (μm)	9.1	9.3	9.2
粒径分布(Dv/Dp)	1.23	1.22	1.26
平均円形度	0.973	0.978	0.967
メタノール抽出成分含有量 (重量%)	3.3	3.6	3.1
THF不溶分量(重量%)	6.5	6.1	6.0
残留揮発成分含有量(ppm)	90	110	120
<着色剤>			
熱水抽出液pH	7.0	7.3	7.0
熱水抽出液導電率($\mu\text{S/cm}$)	98	77	17
重合安定性	0.2	0.1	0.1
<画質特性>			
最低定着温度	140	140	140
印字濃度			
初期	1.42	1.40	1.38
2週間後	1.27	1.30	1.27
環境安定性			
N/N	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上
H/H	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上

[0085] [表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
< 着色樹脂粒子特性 >			
体積平均粒径 (μm)	9.1	9.5	9.3
粒径分布(Dv/Dp)	1.20	1.24	1.21
平均円形度	0.973	0.965	0.962
メタノール抽出成分含有量 (重量%)	6.8	6.4	6.2
THF不溶分量(重量%)	6.8	7.1	7.0
残留揮発成分含有量(ppm)	300	450	380
< 着色剤 >			
熱水抽出液 pH	8.9	8.4	5.8
熱水抽出液導電率 ($\mu\text{S/cm}$)	40	24	38
重合安定性	8.0	10.1	5.2
< 画質特性 >			
最低定着温度	150	150	145
印字濃度 初期	1.32	1.40	1.18
2週間後	0.95	1.15	1.00
環境耐久性 N/N	8,500	8,500	9,000
H/H	5,000	5,500	6,000

[0086] 表1及び表2に記載の静電荷像現像用カラートナーの評価結果から、以下のことがわかる。

着色剤の熱水抽出法により抽出した水抽出液のpH、メタノール抽出成分含有量が、本発明で規定する範囲外である、比較例1〜3の静電荷像現像用カラートナーは、印字濃度が、特に温度50℃、湿度80%の環境下で2週間放置した後の印字濃度が低く、環境安定性が低い。

これに対し、本発明の実施例1〜3の静電荷像現像用カラートナーは、印字濃度が高く、環境安定性が良好である。

請求の範囲

- [1] 少なくとも結着樹脂、着色剤、帯電制御剤及び離型剤からなる着色樹脂粒子を含有する静電荷像現像用カラートナーであって、
該着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHが6.0〜8.0であり、
該着色樹脂粒子の体積平均粒径(Dv)が4〜10 μm であり、平均円形度が0.93〜0.995であり、
メタノール抽出成分含有量が7重量%以下であり、
残留揮発成分含有量が500ppm以下である、静電荷像現像用カラートナー。
- [2] テトラヒドロフラン不溶分量が30〜95重量%である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [3] 着色剤がC. I. ピグメントイエロー74である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [4] 着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率が10〜130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である、請求項3に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [5] 着色剤がC. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との混合物である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [6] 着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率が10〜100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である、請求項5に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [7] 着色剤がC. I. ピグメントブルー15:3又はC. I. ピグメントブルー15:4である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [8] 着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液の導電率が10〜40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である、請求項7に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [9] 着色剤の、熱水抽出法により抽出した水抽出液のpHが6.5〜8.0である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [10] 離型剤が多官能エステル化合物である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [11] 離型剤の水酸基価a(mgKOH/g)と、結着剤100重量部に対する離型剤の添加重量部bとの積(a×b)が0.5〜40である、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。

ナー。

- [12] 帯電制御剤が、帯電制御樹脂を含む、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。
- [13] 着色樹脂粒子が重合法により製造されることを特徴とする、請求項1に記載の静電荷像現像用カラートナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03G9/08, 9/087, 9/09, 9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03G9/08, 9/087, 9/09, 9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-66731 A (Yukadenshi Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Par. Nos. [0146] to [0176] (Family: none)	1-13
Y	JP 7-175268 A (Canon Inc.), 14 July, 1995 (14.07.95), Par. Nos. [0032] to [0067] & US 5578407 A1 & EP 651293 A1 & DE 69415635 C	1-13
Y	JP 2002-108011 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Par. Nos. [0016] to [0044] & US 2004/13961 A1 & EP 1330682 A & WO 02/029497 A2	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004453

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-61686 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Par. Nos. [0004], [0014] to [0021], [0029] to [0047], [0063] (Family: none)	1-13
P,X	JP 2005-62857 A (Canon Inc.), 10 March, 2005 (10.03.05), Par. Nos. [0033] to [0095] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03G9/08, 9/087, 9/09, 9/097

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03G9/08, 9/087, 9/09, 9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-66731 A (油化電子株式会社) 2003.03.05, 【0146】～【0176】 (ファミリーなし)	1-13
Y	J P 7-175268 A (キヤノン株式会社) 1995.07.14, 【0032】～【0067】 & US 5578407 A1 & EP 651293 A1 & DE 69415635 C	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

9112

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-108011 A (日本ゼオン株式会社) 2002.04.10, 【0016】～【0044】 & US 2004/13961 A1 & EP 1330682 A & WO 02/029497 A2	1-13
Y ,	J P 2004-61686 A (日本ゼオン株式会社) 2004.02.26, 【0004】、【0014】～【0021】、【0029】～【0047】、【0063】 (ファミリーなし)	1-13
P, X	J P 2005-62857 A (キヤノン株式会社) 2005.03.10, 【0033】～【0095】 (ファミリーなし)	1-13